

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Request Form for Translation

The world of foreign prior art to you.

U. S. Serial No. : 09/733079

PTO 2002-1783

S.T.I.C. Translations Branch

Requester's Name: Marc Patterson

Phone No. : 305-3537

Fax No. : _____

Office Location: Crystal Plaza 3, Rm. 11B 31

Art Unit/Org. : 1772

Group Director: Harold Ryan

Is this for Board of Patent Appeals? no

Date of Request: 2/26/02

Date Needed By: 3/12/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Equivalent
Searching

Foreign Patents

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 8918,507
Language _____
Country Code DE
Publication Date _____ (filed by STIC)
No. of Pages _____
2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____
3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

- ☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 3-18-03 (STIC Only)
☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 2.17.01
PTO estimated words: 4537
Number of pages: 14
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: ES
Assigned: _____ Priority: E
Returned: _____ Sent: 1-18-02
Returned: 3-15-02

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

☒ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

☒ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

☒ (Yes/No)

PTO 02-1783

CY=DE DATE=19800103 KIND=A1
PN=2,918,507

MULTI-LAYERED, FLEXIBLE PLASTIC FOIL WHICH IS TREATABLE IN AN
AUTOCLAVE, AND BAGS MADE FROM IT
(Mehrschichtige, im Autoklaven behandelbare, flexible
Kunststoffolie und daraus gefertigter Beutel)

Henry M. Gajewski, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. March 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	DE
DOCUMENT NUMBER	(11):	2918507
DOCUMENT KIND	(12):	A1
	(13):	PATENT APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43):	19800103
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	P2918507.7
APPLICATION DATE:	(22):	19790508
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	B32B 27/32
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	US
PRIORITY NUMBER	(31):	917122
PRIORITY DATE	(32):	19780619
INVENTOR	(72):	GAJEWSKI, HENRY M.; LAURIN, DEAN G.; MEASELLS, PAUL; WEBSTER, R. DANIEL
APPLICANT	(71):	BAXTER TRAVENOL LABORATORIES, INC.
TITLE:	(54):	MULTI-LAYERED, FLEXIBLE PLASTIC FOIL WHICH IS TREATABLE IN AN AUTOCLAVE, AND BAGS MADE FROM IT
FOREIGN TITLE	[54A]:	MEHRSCHICHTIGE, IM AUTOKLAVEN BEHANDELBARE, FLEXIBLE KUNSTSTOFFFOLIE UND DARAUS GEFERTIGTER BEUTEL

1. Multi-layered, flexible plastic foil which is treatable in an autoclave, characterized by the fact that it consists of

(a) at least, one first layer (1), essentially comprised of 30 to 90 wt.% of a thermoplastic block copolymer exhibiting rubber-like properties, with rubber-like olefin blocks and polystyrene blocks and 10 to 70 wt.% of a polyolefin which, essentially, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1 and exhibits a Vicat softening temperature above 120°C, and

(b) at least, one second layer (2), essentially comprised of a polyolefin which, primarily, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1, and is semi-crystalline in view of a low permeability to water vapor, and that the first and second layer are alternately bonded to each other.

2. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the first layer, essentially, consists of 60 to 85 wt.% of the block copolymer which exhibits the thermoplastic rubber-like properties.

3. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the second layer consists of a highly dense

*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

polyethylene which is formulated, so that it contains 20 to 40 wt.% of polyisobutylene rubber.

4. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by /2 the fact that the second layer, essentially, consists of a medium-dense polyethylene.

5. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the first layer, essentially, consists of 75 to 85 wt.% of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities in which the rubber-like olefin blocks are comprised of a copolymer of ethylene and butylene in an intimate mixture with 15 to 25 wt.% of a polypropylene containing a subordinate quantity of ethylene units, and that the second layer is formed from medium-dense polyethylene.

6. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the block copolymer consists of a central, rubber-like olefin block which exhibits terminal polystyrene blocks.

7. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the polyolefin content includes a copolymer of ethylene with up to 35 wt.% vinyl acetate units which exhibits a smelting flux index of 0.1 to 50 as determined in accordance with the ASTM standard D1238, condition E.

8. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the first layer is bilaterally covered with the second layers.

9. Plastic foil, in accordance with Claim 1, characterized by the fact that it consists of a single first layer and a single second layer which is bonded to it.

10. Pliable multi-layered plastic bag, which is treatable in /3 an autoclave, characterized by the fact that it consists of

(a) a first layer of, essentially, 30 to 90 wt.% of a thermoplastic block copolymer exhibiting rubber-like qualities, with rubber-like olefin blocks and polystyrene blocks, and 10 to 70 wt.% of a polyolefin which, essentially, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1, and exhibits a Vicat softening temperature above 120°C, and

(b) a second layer which forms the inside wall surface of the bag and is bonded together with the inside of the first layer, essentially consisting of a polyolefin which, primarily, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1, and which is semi-crystalline in view of a low permeability to water vapor.

11. Plastic bag, in accordance with Claim 10, characterized by the fact that the first layer, essentially, consists of 60 to 85 wt.% of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities.

12. Plastic bag, in accordance with Claim 10, characterized by the fact that the second layer consists of a highly dense polyethylene which is formulated, so that it contains 20 to 40 wt.% of polyisobutylene rubber.

13. Plastic bag, in accordance with Claim 10, characterized by the fact that the second layer, essentially, consists of a medium-dense polyethylene.

14. Plastic bag, in accordance with Claim 10, characterized by /4 the fact that the first layer, essentially, consists of 75 to 85 wt.% of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities, in which the rubber-like olefin blocks are comprised of a copolymer of ethylene and butylene in an intimate mixture with 15 to 25 wt.% of a polypropylene containing a subordinate quantity of ethylene units, and that the second layer is formed from a medium-dense polyethylene.

15. Plastic bag, in accordance with Claim 10, characterized by the fact that the polyolefin content includes a copolymer of ethylene with up to 35 wt.% vinyl acetate units exhibiting a smelting flux index of 0.1 to 50, as determined in accordance with ASTM standard D1238, condition E.

16. Pliable multi-layered plastic bag, which is treatable in an autoclave, characterized by the fact that it consists of

(a) a first inside layer (1) which, essentially, consists of 30 to 90 wt.% of a thermoplastic block copolymer exhibiting rubber-like qualities, with rubber-like olefin blocks and polystyrene blocks and 10 to 70 wt.% of a polyolefin which, essentially, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-

methylpentene-1, and which exhibits a Vicat softening temperature above 120°C,

(b) a second inside layer (2) which is bonded together with the first layer (1) which, essentially, is derived from a polyolefin which, primarily, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1, and is semi-crystalline in view of a low permeability to water vapor, and

(c) an outside layer (3) bonded to the outside of the first layer (1) of a composition similar to that of the second layer. /5

17. Plastic bag, in accordance with Claim 16, characterized by the fact that the first layer, essentially, consists of 60 to 85 wt.% of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities.

18. Plastic bag, in accordance with Claim 16, characterized by the fact that the second layer consists of a highly dense polyethylene which is formulated, so that it contains 20 to 40 wt.% polyisobutylene rubber.

19. Plastic bag, in accordance with Claim 16, characterized by the fact that the second layer, essentially, consists of a medium-dense polyethylene.

20. Plastic bag, in accordance with Claim 16, characterized by the fact that the first layer, essentially, consists of 75 to 85 wt.% of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities, in which the rubber-like olefin blocks are

comprised of a copolymer of ethylene and butylene in an intimate mixture with 15 to 25 wt.% of a polypropylene containing a subordinate quantity of ethylene units, and that the second layer is formed of a medium-dense polyethylene.

21. Plastic bag, in accordance with Claim 16, characterized by the fact that the polyolefin content includes a copolymer of ethylene with up to 35 wt.% vinyl acetate units which exhibits a /6 smelting flux index of 0.1 to 50 as determined in accordance with ASTM standard D1238, condition E.

22. Plastic bag, in accordance with Claim 16, characterized by the fact that the outside layer exhibits a thickness of 0.00254 to 0.0254 mm, and that the inside layer is so thick that the overall thickness of the inside layer and outside layer amounts to, at least, 0.0762 mm.

23. Plastic bag, with walls made of a multi-layered plastic foil, characterized by the fact that it exhibits

(a) at least, one first layer of essentially 30 to 90 wt.% of a thermoplastic block copolymer exhibiting rubber-like qualities, with rubber-like olefin blocks and polystyrene blocks and 10 to 70 wt.% of a polyolefin which, essentially, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1, and exhibits a Vicat softening temperature above 120°C, and

(b) at least, one second layer of, essentially, one polyolefin which, primarily, is derived from propylene, ethylene,

and/or 4-methylpentene-1, and is semi-crystalline in view of a low permeability to water vapor.

Description

/8

Today, parenterally administered solutions and other fluids are packaged in flexible, compressible plastic receptacles of heat-sealed foils.

Expediently, especially if they are of service for the packaging of medicinal solutions, these types of materials are transparent and easily heat-sealed. Moreover, they must not contain any harmful substances which may be transferred to the respective medicinal solution. Certain substances, e.g., polyvinyl chloride formulations for medical use, exhibit an undesirable, strong tendency to allow water vapor to diffuse through the receptacle - although they are otherwise acceptable. This results in a loss of water from the medicinal solution.

In order to avoid these problems, polyvinyl chloride bags for parenteral solutions have already been accommodated inside a heat-sealed sheath made of a polyisobutylene-modified, highly dense polyethylene mass based on a standard commercial formulation. Although this material exhibits excellent blocking characteristics against water vapor, it has other undesirable properties. Thus, for instance, it is less optically clear than desired, and, among other things, it is somewhat susceptible to forming shrinkage cavities due to its relatively low flexural strength.

Now, in accordance with the invention, the expert is provided with a plastic composite structure which, in view of the packaging of parenteral solutions in the form of a sheath for a solution bag which consists of polyvinyl chloride, or similar, or for the manufacturing of the solution bag as such, possesses markedly improved qualities. /9

The materials in accordance with the invention are clearer than caoutchouc-modified polyethylene and even their strength is greater. In addition, they provide for an improved stability of the seal and for an improved flexural strength (which results in a reduced formation of shrinkage cavities). Finally, the composite structures in accordance with the invention are more easily processed than comparable materials known to the art, or their own polymeric components in their pure form.

Thus, the subject of the invention is a multilayered flexible plastic foil which can be treated in an autoclave, which is characterized by the fact that it consists of

(a) at least, one first layer (1), essentially comprised of 30 to 90 wt.% of a thermoplastic block copolymer, exhibiting rubber-like properties, with rubber-like olefin blocks and polystyrene blocks and 10 to 70 wt.% of a polyolefin which, essentially, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1 and exhibits a Vicat softening temperature above 120°C, and

(b) at least, one second layer (2), essentially comprised of a polyolefin which, primarily, is derived from propylene, ethylene, and/or 4-methylpentene-1, and is semi-crystalline in view of a low permeability to water vapor.

The crystallinity of the second layer which, essentially, /10 consists of a polyolefin, must be such that this layer has a capacity to block water vapor that, at least, is equivalent to the water vapor blocking capacity of medium-dense polyethylene (pertinent comparisons on this subject later).

The plastic foil in accordance with the invention may either exhibit one single first layer (a) which, typically, is bonded to a second layer (b) by simultaneous extrusion, or a pair of first layers (a) which are bonded to both sides of a second layer (b), or, on the other hand, a pair of second layers (b) that are bonded to both sides of a first layer (a). Moreover, composite structures of two or more layers (a) and (b) may be employed in an alternating sequence.

The invention will be explained in greater depth by means of the drawings. Individually, the following is shown

Figure 1 depicting a two-layer plastic foil with a first layer (1) made of a block copolymer and a polyolefin and a second layer (2) that is made of a polyolefin and is bonded to it, and

Figure 2 depicting a three-layer plastic foil with a first layer (1) made of a block copolymer and a polyolefin, a

second layer (2) made of a polyolefin which is bonded to it, and a third layer (3) exhibiting a composition similar to that of the second layer, which is bonded to the first layer (1).

A plastic foil in accordance with the invention, which can be /11 treated in an autoclave, displays the desired low permeability to water vapor and this, as a rule, is attributable to the second layer (b). An improved stability and, specifically, flexural strength (which results in fewer shrinkage cavities during manufacturing) are also added. Layer (a) is responsible for the latter characteristic. As a rule, the combined extrusion of the various materials can be accomplished more easily than the extrusion of a single layer of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities. This is attributable to the fact that the other polyolefin components serve as lubricants to cut down on shear stresses.

Surprisingly, it has become evident that, by backing the /12 first layer (a) with the second layer (b), the optical clarity can be improved to such an extent that the clarity of the plastic foil obtained frequently exceeds the clarity of the same layer (b) without the first layer (a).

Thermoplastic block copolymers of the kind described, which exhibit rubber-like qualities, are commercially available. The rubber-like polyolefin block which is contained in the block copolymers, preferably, consists of poly(ethylene/butylene). Those

copolymers containing approximately equal amounts of the respective two copolymer units are especially appropriate. However, in accordance with the invention, other standard commercially available materials with a central rubber-like polyolefin block of butadiene or isoprene may also be employed.

If desired, mixtures of the block copolymers mentioned can also be used. One advantage of such mixtures consists of the fact that a block copolymer of the type described, the molecular weight of which is too high to be extruded, however, can be co-employed as a component of the mixture. Its extrudability is then facilitated by a block copolymer component which exhibits a lower molecular weight. In this manner, the physical properties of the component exhibiting the high molecular weight can be drawn upon in a most advantageous manner.

In accordance with the invention, block copolymers the use of which is preferred, have a Brookfield viscosity of 0.01 to 2 Pa.s (10 to 2000 cP) which is determined by means of a 10 wt.% solution in toluene at a temperature of 25°C. Due to the combined effects /13 of the central molecule blocks which, typically, are rubber-like polyolefin materials, and due to the terminal blocks of thermoplastic polystyrene, these materials display the qualities of a thermoplastic rubber.

In a block copolymer of the type described, the central block of poly-(ethylene/butylene) units, preferably, may account for 60

to 85 wt.% of the copolymer molecule. The terminal blocks of polystyrene or an equivalent material then account for the rest of the block copolymer.

The rigid blocks of the generally terminal block copolymer with thermoplastic rubber-like qualities, usually consist of polystyrene, but they may also be comprised of polystyrene derivatives and other equivalent materials.

In component (a), the polyolefin serves to increase the heat deformation temperature of the created mass. This is because, as a rule, the materials in accordance with the invention are to withstand the temperatures maintained during the autoclave treatment.

The polyolefin component of component (a) of the first layer, as well as the polyolefin component of the second layer (b) may, if desired, contain subordinate quantities of other olefin polymer units, e.g., butadiene, isoprene, isobutylene, 1-buten, or 1-hexyne units, or small quantities of crosslinking units, e.g., divinylbenzene, vinyl cyclohexene, or 1,5-hexadiene units (to increase the molecular weight of the finished material). As a rule, the second layer may be produced from a highly dense /14 polyethylene formulation with 20 to 40 wt.% polyisobutylene rubber (to toughen and soften the highly dense polyethylene).

A "highly dense polyethylene" is to be interpreted as a polyethylene mass with a density of 0.95 g/cm³.

The first layer may, for instance, essentially consist of 75 to 85 wt.% of the thermoplastic block copolymer which exhibits rubber-like qualities, in which the rubber-like olefin blocks are comprised of copolymers of ethylene and butylene in, preferably, usually, the same amounts, in intimate mixtures with 15 to 25 wt.% of polypropylene containing subordinate amounts of ethylene units. The second layer may then consist of medium-dense polyethylene and be provided on one or both side(s) of the first layer.

If desired, the polyolefin components both of the first and the second layer may consist of ethylene copolymers with up to approximately 35 wt.% vinyl acetate units and a smelting flux index of 0.1 to 50, as determined in accordance with ASTM standard D1238, condition E.

The following examples are to illustrate the invention more closely.

Example 1

/15

In a typical, plastifying screw-type extrusion machine, a formulation of the following composition is prepared into an elastoplastic mass (mass A) by mixing and pelletizing:

(1) 80 wt.% of a thermoplastic block copolymer exhibiting rubber-like qualities with a central block of ethylene and butylene copolymer units in approximately equal molar quantities and terminal polystyrene blocks in which the poly-(ethylene/butylene) share accounts for approximately 70 wt.% of the

copolymer molecule and that, in the form of a 10% solution in toluene, exhibits a Brookfield viscosity of 0.02 Pa.s (20 cP) as determined at a temperature of 25°C, as well as 0.03 to 0.07 wt.% of a standard commercially available antioxidant. The solution's viscosity in the form of a 20 wt.% solution in toluene at a temperature of 25°C is 0.55 Pa.s (550 cP).

(2) 20 wt.% of a polypropylene material with several percent of ethylene units of a density of 0.895 g/cm³ and a smelting flux speed of 2.0 as determined in accordance with ASTM standard D1238, condition L. This polypropylene material is a commercial product.

The elastoplastic mass obtained is transparent, flexible and tough and can be processed on a conventional extruder and injection molding machine.

The mass obtained is extruded together with a standard /16 commercially available medium-dense polyethylene material of a density of 0.941 g/cm³ and a smelting flux index of 0.2 as determined in accordance with ASTM standard D1238, condition E, in the usual manner known to the art, into a blown double-layered film or foil composite tube with almost the same thickness (0.1016 to 0.254 mm) of the layers of the two plastic formulations.

It has become evident that, after the extrusion in the double-layered composite film, the two plastic formulations are sealed together extremely closely and that the composite structure obtained possesses excellent contact clarity and flexibility. The

contact clarity of the composite structure obtained is better than the corresponding clarity of the film which is made of the polyethylene that is used, on its own.

The composite foil obtained is easily heat-sealed with the polyethylene sides of the inside while bags are formed. The bags obtained are filled with water and completely sealed and, subsequently, steam-sterilized in an autoclave at a temperature of 121°C. After the sterilization, the bags are hardly deformed and also have not lost their other desirable qualities.

Compared to a single-layer film of a polybutylene-modified highly dense polyethylene, the composite foil obtained has an excellent toughness (as determined in accordance with the Gelbo flex test in accordance with ASTM standard F392-74). Furthermore, compared to corresponding bags made of only the polyethylene, the bags obtained display higher tear resistance and intact heat-sealed seams. At the same time, they, however, also possess the pertinent desirable low permeability to water vapor, as determined in accordance with ASTM standard E96.

Example 2

/17

A 10 wt.% solution of the following components is prepared in cyclohexane:

(a) 70 wt.% of a standard commercially available thermoplastic block copolymer exhibiting rubber-like qualities with a central block of ethylene and butylene copolymer units in

equimolar quantities and terminal polystyrene blocks with a Brookfield viscosity of 0.06 Pa.s (60 cP) as determined by using a 10 wt.% solution in toluene at a temperature of 25°C, and

(b) 30 wt.% of the polypropylene copolymer of Example 1.

A film blown by extrusion of a thickness of approximately 0.13 mm is immersed in the mixture obtained. The film is comprised of a standard commercially available highly dense polyethylene which is modified with approximately 30 wt.% polysiobutylene rubber. After the immersion of the two sides of the film blown by extrusion in the solution, the film is removed from it and allowed to dry completely in the air.

The material obtained consists of a multi-layered flexible plastic foil which can be treated in an autoclave with a second layer of a polyolefin that is covered with layers of the block copolymer/polypropylene formulation which was first contained in the cyclohexane solution, on both sides.

The film obtained or the foil obtained is of a greater /18 transparency than the uncoated highly dense, rubber-modified polyethylene film as such. Layers of the plastic film or of the plastic foil are heat-sealed to each other. It becomes evident that, if they are rapidly folded several times or stretched until they tear, they cannot be separated from each other. Moreover, the combined film or the combined foil remains extremely flexible and,

compared to the uncoated, rubber-modified, highly dense polyethylene film, it displays improved stability.

The film can be treated in the autoclave at a temperature of 121°C without losing a noticeable amount of clarity or stability of the bond to itself which was created by heat-sealing. Moreover, no excessive deformation and no excessive sticking occurs.

Example 3

An elastoplastic mass corresponding with mass A of Example 1 is prepared, whereas, 0.5 wt.% of a standard commercially available hydrogel silicon dioxide powder and 0.5 wt.% of a standard commercially available fatty acid amide material are added, however. These two additives have the capability of reducing the surface friction of the mass which is obtained.

Pellets of the obtained mass are filled into an extruder and extruded together with the medium-dense polyethylene layer described in Example 1.

Again, an excellent adhesion between the two plastic layers of the composite film or of the composite foil can be noted. The composite foil obtained displays noticeably reduced friction to /19 itself and other substances, such as flexible polyvinyl chloride and corrugated board walls.

Now, the foil obtained is heat-sealed with the polyethylene side facing to the inside to form bags. After having been filled with water, the bags are sterilized in the autoclave at a

temperature of 121°C. During or after the autoclave treatment, the bags remain impervious. Even after cooling, the low friction properties of the material (prior to the autoclave treatment) have been preserved. The addition of lubricants and anti-blocking agents to the tough elastic layer does not adversely affect its heat-sealability and the stability of the seal that is obtained between the polyethylene sides of the composite foil. Moreover, it also does not, to any noticeable degree, adversely affect the Gelbo flexural strength (determined in accordance with ASTM standard F392-74) and the improved clarity of the material before or after the autoclave treatment.

Example 4

As in Example 1, the following mixture is mixed by extrusion:

- a) 40 wt.% of the polyisobutylene-modified, highly dense polyethylene mass of Example 2, and
- b) 60 wt.% of the block copolymer of poly-(ethylene/butylene) units and polystyrene units in accordance with Example 1.

The formulation obtained is pelletized and filled into an /20 extruder for extrusion. By extruding the pellets in combination with the polyisobutylene-modified polyethylene mass, a composite foil is obtained the individual layers of which are approximately 0.10 to 0.13 in thickness.

Compared to a single film layer of the same polyisobutylene-modified polyethylene mass, the composite foil obtained by combined

extrusion in accordance with Example 1 displays noticeably improved toughness and significantly improved transparency. On the other hand, the impermeability to water vapor of the second foil, as determined in accordance with ASTM standard E96, essentially, corresponds with the water vapor permeation rate of the polyisobutylene-modified polyethylene film.

The composite foil which is produced in the manner described, is worked into a bag, whereupon the bag is filled with water and heat-sealed with a pulse technique. In the bags obtained, the polyisobutylene-modified polyethylene layer is located on the inside of the bag. Now, the bags obtained are steam-sterilized in a conventional autoclave at a temperature of 121°C. During this process, neither excessive deformation nor excessive adhesion of the composite foils to one another occurs. Moreover, the seals of the composite foil which were created by heat-sealing also remain appropriately stable for its practical use as packaging receptacles.

Example 5

By mixing through extrusion, pellets of a mixture of the following components are created:

- a) 60 wt.% of the block copolymer of Example 2; /21
- b) 20 wt.% of a standard commercially available copolymer of approximately 75 wt.% ethylene and 25 wt.% vinyl acetate with a

smelting flux index of 2 as determined in accordance with ASTM standard D1238, condition E, and

c) 20 wt.% of the standard commercially available polypropylene from Example 1.

The mixture obtained represents a flexible and tough plastic material which, at a film thickness of under approximately 0.65 mm has fine transparency.

The plastic mixture which is prepared in the manner described, is then co-extruded into a double-layered foil together with the polyisobutylene-modified highly dense polyethylene of Example 2. For this purpose, the usual extrusion process for the production of blown films or foils is used that was also employed in the previous examples. In the double-layered composite foil obtained, the individual layers are tightly bonded to one another. As a rule, each layer has a thickness of 0.10 to 0.25 mm.

The composite foil obtained is clearer than a blown film of the polyisobutylene rubber-modified polyethylene alone. The water bags produced by heat-sealing the double-layered composite foil in which the polyethylene layer is located on the inside, can be sterilized in an autoclave at 121°C without becoming excessively deformed or without any loss of their clarity, without sticking together when in contact with themselves, and without a tearing of the (bag's) sealed seams. The water vapor permeation rate of the double-layered foil displays

the desired low value. Furthermore, the composite foil displays /22 fine contact clarity even if it is slightly less than in the composite foil of Example 1.

Example 6

A mixture is prepared from 65 wt.% of the block copolymer from Example 2 and 35 wt.% of a standard commercially available poly-(4-methylpentene-1). The material displays a smelting flux speed of 26 g/10 min as determined in accordance with ASTM standard 1238 at a temperature of 260°C under a load of 5 kg, using a sample of a weight of 4 g. In this test, the sample's flow rate through a nozzle can be determined.

The mixture obtained is processed in a Brabender plasticorder device at an oil bath temperature of 250°C. In this process, a stable, transparent foil of a thickness of 0.13 to 0.25 mm is obtained which can be treated in an autoclave.

If a foil of the material described is, for instance, backed with a foil made of medium-dense polyethylene through a combined extrusion, or in some other customary manner, the composite foil obtained, as a rule, possesses characteristics similar to those of the composite foils from the previous examples

Example 7

For the production of a three-layered foil, an implement for the combined extrusion of three layers is used. The first extruded layer consists of a standard commercially available polyethylene

mass of a density of 0.942 g/cm^3 and a melt flow index of /23 approximately 0.4 as determined in accordance with ASTM standard D-1238, condition [Translator's note: omission in German text]. The thickness of the extruded layer is 0.0025 to 0.025 mm, i.e., it is merely thick enough that a complete coverage of the surface is guaranteed in view of low friction and improved scratch resistance.

The second inner extruded layer consists of mass A of Example 1. The extrusion of the second layer in a bonded contact with the first layer is carried out, so that the second layer obtains a thickness of 0.025 to 0.076 mm.

The third extruded outer film or foil layer consists of the same polyethylene material as the first layer, however, it is extruded, so that the combined thickness of the first and third polyethylene layers together amounts to, at least, 0.076 and, preferably, to no more than 0.13 mm. Under certain circumstances, a total thickness of the polyethylene layers of up to approximately 0.76 mm can, however, be tolerated. Thus, for instance, the first polyethylene layer may be 0.13 mm and the third polyethylene layer may be 0.76 mm in thickness. Presumably, the flexural module of the foil obtained decreases if the main share of the polyethylene material is located on one side of the three-layered composite structure.

The third layer is also co-extruded in contact with the second layer with mass A, in order to guaranty a solid adhesion.

Preferably, the extrusion temperature of the implement is approximately 249° to 271°C.

For rapid cooling, the extruded three-layered composite foil is poured or dropped from the extruder on a chrome-plated, water-cooled calendering roller. In this process, a foil is obtained /24 which exhibits an even surface gloss of an improved transparency and toughness. If the foil obtained is molded into bags, these display an improved tear resistance and intactness of the sealed seam. At the same time, the material displays a desirable low water vapor permeation rate.

Example 8

Corresponding results are obtained if the three-layered extrusion of Example 7 is repeated with a standard commercially available polypropylene formulation of a density of 0.086 g/cm³ for the production of the first and third extruded layers.

25 -

2918507

Nummer:

Int. Cl. 2:

Anmeldetag:

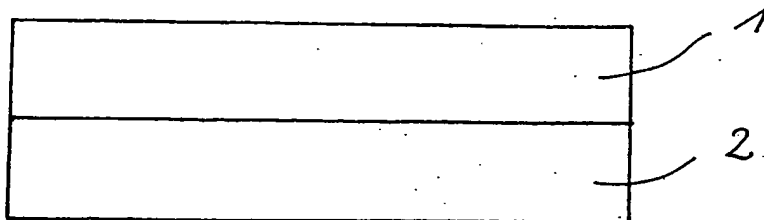
Offenlegungstag:

29 18 507

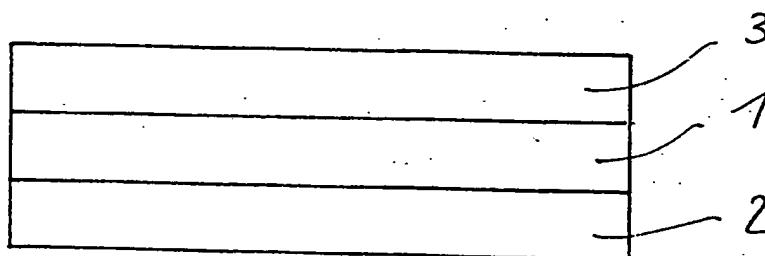
B 32 B 27/32

8. Mai 1979

3. Januar 1980



FIGUR 1



FIGUR 2

Baxter Travenol Laboratories, Inc.
Deerfield, Ill., V.St.A.

909881/0605

⑤1

Int. Cl. 2:

B 32 B 27/32

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 29 18 507 A 1

①1

Offenlegungsschrift 29 18 507

②1

Aktenzeichen: P 29 18 507.7

②2

Anmeldetag: 8. 5. 79

④3

Offenlegungstag: 3. 1. 80

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

19. 6. 78 V.St.v.Amerika 917122

⑤4

Bezeichnung: Mehrschichtige, im Autoklaven behandelbare, flexible Kunststoffolie und daraus gefertigter Beutel

⑦1

Anmelder: Baxter Travenol Laboratories, Inc., Deerfield, Ill. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter: Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder: Gajewski, Henry M., Winnetka; Laurin, Dean G., Lake Zurich; Measells, Paul, Libertyville; Webster, R. Daniel, Wauconda; Ill. (V.St.A.)

DE 29 18 507 A 1

PTO 2002-1783

S.T.I.C. Translations Branch

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mehrschichtige, im Autoklaven behandelbare, flexible Kunststoffolie, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus
 - (a) mindestens einer ersten Schicht (1) aus im wesentlichen 30 bis 90 Gew.-% eines thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit kautschukartigen Olefinblöcken und Polystyrolblöcken und 10 bis 70 Gew.-% eines Polyolefins, das im wesentlichen von Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und eine Erweichungstemperatur nach Vicat oberhalb 120°C aufweist, und
 - (b) mindestens einer zweiten Schicht (2) aus im wesentlichen einem Polyolefin, das vornehmlich aus Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und im Hinblick auf eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit halb-kristallin ist,besteht und daß die erste und zweite Schicht abwechselnd aneinander gebunden sind.
2. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht im wesentlichen aus 60 bis 85 Gew.-% des thermoplastische kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats besteht.
3. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht aus einem hochdichten Polyäthylen besteht, das derart gebildet ist, daß es 20 bis 40 Gew.-% Polyisobutylenkautschuk enthält.

909881/0605

4. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht im wesentlichen aus mitteldichtem Polyäthylen besteht.
5. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht im wesentlichen aus 75 bis 85 Gew.-% des thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats, bei dem die kautschukartigen Olefinblöcke aus einem Mischpolymerisat aus Äthylen und Butylen bestehen, in innigem Gemisch mit 15 bis 25 Gew.-% eines eine untergeordnete Menge Äthyleneinheiten enthaltenden Polypropylens besteht und daß die zweite Schicht aus mitteldichtem Polyäthylen gebildet ist.
6. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockmischpolymerisat aus einem endständige Polystyrolblöcke aufweisenden zentralen, kautschukartigen Olefinblock besteht.
7. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyolefinanteil ein einen Schmelzflußindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1238, Bedingung E, von 0,1 bis 50 aufweisendes Mischpolymerisat aus Äthylen mit bis zu 35 Gew.-% Vinylacetateinheiten umfaßt.
8. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht beidseitig mit den zweiten Schichten bedeckt ist.
9. Kunststoffolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer einzigen ersten Schicht und einer damit verbundenen einzigen zweiten Schicht besteht.

909881/0605

10. Bi gsa m r, im Autoklaven b hand lbarer, mehrschichtig r Kunststoffbeutel, dadurch gekennzeichnet, daß er aus
- (a) einer ersten Schicht aus im wesentlichen 30 bis 90 Gew.-% eines thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit kautschukartigen Olefinblöcken und Polystyrolblöcken und 10 bis 70 Gew.-% eines Polyolefins, das im wesentlichen von Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und eine Erweichungstemperatur nach Vicat oberhalb 120°C aufweist, und
 - (b) einer die Innenwandfläche des Beutels bildenden und an die Innenseite der ersten Schicht gebundenen zweiten Schicht aus im wesentlichen einem Polyolefin, das vornehmlich aus Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und im Hinblick auf eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit halb-kristallin ist, besteht.
11. Kunststoffbeutel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht im wesentlichen aus 60 bis 85 Gew.-% des thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats besteht.
12. Kunststoffbeutel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht aus einem hochdichten Polyäthylen besteht, das derart gebildet ist, daß es 20 bis 40 Gew.-% Polyisobutylenkautschuk enthält.
13. Kunststoffbeutel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht im wesentlichen aus mitteldichtem Polyäthylen besteht.

909881/0605

14. Kunststoffbeutel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht im wesentlichen aus 75 bis 85 Gew.-% des thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats, bei dem die kautschukartigen Olefinblöcke aus einem Mischpolymerisat aus Äthylen und Butylen bestehen, in innigem Gemisch mit 15 bis 25 Gew.-% eines eine untergeordnete Menge Äthyleneinheiten enthaltenden Polypropylens besteht und daß die zweite Schicht aus mitteldichtem Polyäthylen gebildet ist.
15. Kunststoffbeutel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyolefinanteil ein einen Schmelzflußindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1238, Bedingung E, von 0,1 bis 50 aufweisendes Mischpolymerisat aus Äthylen mit bis zu 35 Gew.-% Vinylacetateinheiten umfaßt.
16. Biegsamer, im Autoklaven behandelbarer, mehrschichtiger Kunststoffbeutel, dadurch gekennzeichnet, daß er aus
- (a) einer ersten, inneren Schicht⁽¹⁾ aus im wesentlichen 30 bis 90 Gew.-% eines thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit kautschukartigen Olefinblöcken und Polystyrolblöcken und 10 bis 70 Gew.-% eines Polyolefins, das im wesentlichen von Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und eine Erweichungstemperatur nach Vicat oberhalb 120°C aufweist,
 - (b) einer zweiten, inneren Schicht⁽²⁾, die an die Innenseite der ersten Schicht⁽¹⁾ gebunden ist, aus im wesentlichen einem Polyolefin, das vornehmlich aus Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und im Hinblick auf eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit halb-kristallin ist, und

909881/0605

2918507

(c) inner an die Außenseite der ersten Schicht⁽¹⁾ gebundenen
äußeren Schicht⁽³⁾, ähnlicher Zusammensetzung, wie sie die
zweite Schicht aufweist,

besteht.

17. Kunststoffbeutel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht im wesentlichen aus 60 bis 85 Gew.-% des thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats besteht.
18. Kunststoffbeutel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht aus einem hochdichten Polyäthylen besteht, das derart gebildet ist, daß es 20 bis 40 Gew.-% Polyisobutylenkautschuk enthält.
19. Kunststoffbeutel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht im wesentlichen aus mitteldichtem Polyäthylen besteht.
20. Kunststoffbeutel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht im wesentlichen aus 75 bis 85 Gew.-% des thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats, bei dem die kautschukartigen Olefinblöcke aus einem Mischpolymerisat aus Äthylen und Butylen bestehen, in innigem Gemisch mit 15 bis 25 Gew.-% eines eine untergeordnete Menge Äthyleneinheiten enthaltenden Polypropylens besteht und daß die zweite Schicht aus mitteldichtem Polyäthylen gebildet ist.
21. Kunststoffbeutel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyolefinanteil einen Schmelzflußindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1238, Bedingung E, von

909881/0605

0,1 bis 50 aufweisend s Mischpolymerisat aus Äthylen mit bis zu 35 Gew.-% Vinylacetateinheiten umfaßt.

22. Kunststoffbeutel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht eine Stärke von 0,00254 bis 0,0254 mm aufweist und daß die innere Schicht so dick ist, daß die Gesamtstärke der inneren Schicht und der äußeren Schicht mindestens 0,0762 mm beträgt.
23. Kunststoffbeutel mit Wänden aus einer mehrschichtigen Kunststoffolie, dadurch gekennzeichnet, daß er
- (a) mindestens eine erste Schicht aus im wesentlichen 30 bis 90 Gew.-% eines thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit kautschukartigen Olefinblöcken und Polystyrolblöcken und 10 bis 70 Gew.-% eines Polyolefins, das im wesentlichen von Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und eine Erweichungstemperatur nach Vicat oberhalb 120°C aufweist, und
 - (b) mindestens eine zweite Schicht aus im wesentlichen einem Polyolefin, das vornehmlich aus Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und im Hinblick auf eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit halb-kristallin ist,
- aufweist.

Henkel, Kern, Feiler & Hänz I

Pat ntwält

Registered Representatives
before the
European Patent Office

2918507

Möhlstraße 37
D-8000 München 80

Tel.: 089/98 2085-87
Telex: 05 29802 hnk1 d
Telegramme: ellipsoid

Dr. F/rm

9. MAI 1979

BAXTER TRAVENOL LABORATORIES, Inc.
Deerfield, Ill., V.St.A.

Mehrschichtige, im Autoklaven behandelbare, flexible Kunst-
stoffolie und daraus gefertigter Beutel

909881/0605

B e s c h r i b u n g

Parenteral zu verabreichende Lösungen und sonstige Flüssigkeiten werden derzeit in flexiblen, zusammendrückbaren Kunststoffbehältern aus hitzeverschweißten Folien verpackt.

Derartige Materialien sind, insbesondere, wenn sie zum Verpacken von medizinischen Lösungen dienen, zweckmäßigerweise transparent und leicht hitzeverschweißbar. Darüber hinaus dürfen sie keine schädlichen Substanzen enthalten, die in die jeweilige medizinische Lösung übergehen können. Bestimmte Substanzen, z.B. Polyvinylchloridrezepturen für medizinischen Gebrauch, zeigen - obwohl sie sonst akzeptabel sind - eine unerwünscht starke Neigung, Wasserdampf durch den Behälter hindurchdiffundieren zu lassen. Dies führt zu einem Wasserverlust aus der medizinischen Lösung.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurden Polyvinylchloridbeutel für parenterale Lösungen bereits in eine verschweißte Umhüllung aus einer Polyisobutylen-modifizierten hochdichten Polyäthylenmasse aus einer handelsüblichen Rezeptur untergebracht. Obwohl dieses Material hervorragende Wasserdampfsperreigenschaften aufweist, besitzt es andere unerwünschte Eigenschaften. So ist es beispielsweise weniger als erwünscht optisch klar und unter anderem wegen seiner relativ geringen Biegefestigkeit gegen Lunkenbildung etwas anfällig.

Erfindungsgemäß wird nun dem Fachmann ein Kunststoffverbundgebilde an die Hand gegeben, das im Hinblick auf die Verpackung parenteraler Lösungen in Form einer Umhüllung für einen aus Polyvinylchlorid bestehenden Lösungsbeutel und dergleichen

909881/0605

ORIGINAL INSPECTED

oder zur Herstellung des Lösungsbeutels als solchem deutlich verbesserte Eigenschaften besitzt.

Die erfindungsgemäßen Materialien sind klarer als kautschukmodifiziertes Polyäthylen und dies sogar in größerer Stärke. Darüber hinaus sorgen sie für eine verbesserte Festigkeit der Abdichtung und für eine bessere Biegebeständigkeit (was eine verringerte Lunkerbildung zur Folge hat). Schließlich lassen sich die erfindungsgemäßen Verbundgebilde besser verarbeiten als bekannte vergleichbare Materialien oder ihre eigenen polymeren Bestandteile in reiner Form.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine mehrschichtige, im Autoklaven behandelbare, flexible Kunststoffolie, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus

- (a) mindestens einer ersten Schicht aus im wesentlichen 30 bis 90 Gew.-% eines thermoplastischen, kautschukartigen Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit kautschukartigen Olefinblöcken und Polystyrolblöcken und 10 bis 70 Gew.-% eines Polyolefins, das im wesentlichen von Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und eine Erweichungstemperatur nach Vicat, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1525, oberhalb 120°C aufweist, und
- (b) mindestens einer zweiten Schicht aus im wesentlichen einem Polyolefin, das vornehmlich aus Propylen, Äthylen und/oder 4-Methylpenten-1 abgeleitet ist und im Hinblick auf eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit halb-kristallin ist,

besteht.

Die Kristallinität der im wesentlichen aus einem Polyol fin bestehenden zweiten Schicht muß derart sein, daß diese Schicht eine Wasserdampfsperrkapazität besitzt, die mindestens der Wasserdampfsperrkapazität von mitteldichtem Polyäthylen gleichwertig ist (vgl. hierzu später).

Die erfindungsgemäße Kunststoffolie kann entweder eine einzige erste Schicht (a), die in typischer Weise durch gleichzeitiges Strangpressen an eine zweite Schicht (b) gebunden ist, oder ein Paar erster Schichten (a), die mit beiden Seiten einer zweiten Schicht (b) verbunden sind, oder andererseits ein Paar zweiter Schichten (b), die mit beiden Seiten einer ersten Schicht (a) verbunden sind, aufweisen. Ferner können auch Verbundgebilde aus zwei oder mehreren Schichten (a) und (b) in abwechselnder Reihenfolge zum Einsatz gelangen.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher erläutert.
Im einzelnen zeigen

Fig. 1 eine zweischichtige Kunststoffolie mit einer ersten Schicht (1) aus einem Blockmischpolymerisat und einem Polyolefin und einer damit verbundenen zweiten Schicht (2) aus einem Polyolefin und

Fig. 2 eine dreischichtige Kunststoffolie mit einer ersten Schicht (1) aus einem Blockmischpolymerisat und einem Polyolefin, einer damit verbundenen zweiten Schicht (2) aus einem Polyolefin und einer mit der ersten Schicht verbundenen dritten Schicht (3) ähnlicher Zusammensetzung, wie sie die zweite Schicht aufweist.

Eine erfindungsgemäße, im Autoklaven behandelbare Kunststoff-
folie zeigt die gewünschte niedrige Wasserdampfdurchlässig-
keit und diese ist in der Regel auf die zweite Schicht (b)
zurückzuführen. Hinzu kommen noch eine verbesserte Festig-
keit und insbesondere Biegebeständigkeit (was bei der Her-
stellung zur Bildung von weniger Lunkern führt). Für die
letzte Eigenschaft ist die Schicht (a) verantwortlich. Das
gemeinsame Strangpressen der verschiedenen Materialien läßt
sich in der Regel einfacher gestalten als das Strangpressen
einer einzelnen Schicht aus dem thermoplastische, kautschuk-
artige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisat. Dies
ist darauf zurückzuführen, daß die sonstigen Polyolefinbe-
standteile als Schmiermittel zur Verminderung der Scherspan-
nungen dient.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß man durch das Kaschieren der ersten Schicht (a) mit der zweiten Schicht (b) die optische Klarheit derart verbessern kann, daß die Klarheit der erhaltenen Kunststoffolie oftmals die Klarheit derselben Schicht (b) ohne die erste Schicht (a) übersteigt.

Thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisende Blockmischpolymerisate der beschriebenen Art sind im Handel erhältlich. Der in den Blockmischpolymerisaten enthaltene kautschukartige Polyolefinblock besteht vorzugsweise aus Poly-(äthylen/butylen). Besonders gut eignen sich diejenigen Mischpolymerisate, die etwa gleiche Mengen an den jeweiligen beiden Mischpolymerisateinheiten enthalten. Erfindungsgemäß können jedoch auch andere handelsübliche Materialien mit einem zentralen kautschukartigen Polyolefinblock aus Butadien oder Isopren zum Einsatz gelangen.

Gegebenenfalls können auch Mischungen der genannten Blockmischpolymerisate unterschiedlichen Molekulargewichts verwendet werden. Ein Vorteil solcher Mischungen besteht darin, daß als ein Bestandteil des Gemischs ein Blockmischpolymerisat der beschriebenen Art, dessen Molekulargewicht jedoch zu hoch ist, um stranggepreßt zu werden, mitverwendet werden kann. Dessen Strangpreßbarkeit wird dann durch einen ein niedrigeres Molekulargewicht aufweisenden Blockmischpolymerisatbestandteil erleichtert. Auf diese Weise kann man dann in höchst vorteilhafter Weise von den physikalischen Eigenschaften des das hohe Molekulargewicht aufweisenden Bestandteils zurückgreifen.

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendbare Blockmischpolymerisate besitzen eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C,

von 0,01 bis 2 Pa.s (10 bis 2000 cP). Diese Materialien zeigen wegen der kombinierten Wirkungen der zentralen Molekülblöcke, bei denen es sich in typischer Weise um ein kautschukartiges Polyolefinmaterial handelt, und der endständigen Blöcke aus thermoplastischem Polystyrol die Eigenschaften eines thermoplastischen Kautschuks.

Vorzugsweise kann bei einem Blockmischpolymerisat der beschriebenen Art der zentrale Block aus Poly-(äthylen/butyl)-einheiten 60 bis 85 Gew.-% des Mischpolymerisatmoleküls ausmachen. Die endständigen Blöcke aus Polystyrol oder einem äquivalenten Material machen dann den Rest des Blockmischpolymerisats aus.

Die starren, in der Regel endständigen Blöcke des Blockmischpolymerisats mit thermoplastischen, kautschukartigen Eigenschaften bestehen üblicherweise aus Polystyrol, sie können jedoch auch aus Polystyrolderivaten und sonstigen äquivalenten Materialien bestehen.

Das Polyolefin dient bei dem Bestandteil (a) zur Erhöhung der Hitzeverformungstemperatur der gebildeten Masse. Dies deshalb, weil die Materialien gemäß der Erfindung in der Regel die bei der Autoklavenbehandlung eingehaltenen Temperaturen aushalten sollen.

Die Polyolefinkomponente des Bestandteils (a) der ersten Schicht sowie die Polyolefinkomponente der zweiten Schicht (b) können gegebenenfalls untergeordnete Mengen an sonstigen Olefin-Polymereneinheiten, z.B. Butadien-, Isopren-, Isobutyl-, 1-Buten- oder 1-Hexineinheiten oder geringe Mengen an vernetzenden Einheiten, z.B. Divinylbenzol, Vinylcyclohexen- oder 1,5-Hexadieneinheiten (zur Erhöhung des Molekü-

largetichts d s fertigen Materials) nthalten. In d r Reg l kann die zweite Schicht aus einer hochdichten Polyäthylenrezeptur mit 20 bis 40 Gew.-% Polyisobutylenkautschuk (zum Zähmachen und Erweichen des hochdichten Polyäthylens) hergestellt sein.

Unter einem "hochdichten Polyäthylen" ist eine Polyäthylenmasse mit einer Dichte von $0,95 \text{ g/cm}^3$ oder mehr zu verstehen.

Unter "mitteldichtem Polyäthylen" ist ein Polyäthylen einer Dichte von $0,935$ bis ausschließlich $0,95 \text{ g/cm}^3$ zu verstehen.

Die erste Schicht kann beispielsweise im wesentlichen aus 75 bis 85 Gew.-% des thermoplastische, kautschukartige Eigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats, bei dem die kautschukartigen Olefinblöcke aus Mischpolymerisaten aus Äthylen und Butylen in vorzugsweise in der Regel gleichen Mengen bestehen, in inniger Mischung mit 15 bis 25 Gew.-% eines untergeordnete Mengen an Äthyleneinheiten enthaltenden Polypropylens bestehen. Die zweite Schicht kann dann aus mitteldichtem Polyäthylen bestehen und auf einer oder beiden Seite(n) der ersten Schicht vorgesehen sein.

Gegebenenfalls können die Polyolefinkomponenten sowohl der ersten als auch der zweiten Schicht aus Äthylenmischpolymerisaten mit bis zu etwa 35 Gew.-% Vinylacetateinheiten und einem Schmelzflußindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1238, Bedingung E, von 0,1 bis 50 bestehen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

B i s p i l 1

In einem typischen, plastifizierenden Schneckenextruder wird durch Vermischen und Pelletisieren einer Rezeptur der folgenden Zusammensetzung eine elastoplastische Masse (Masse A) zubereitet:

- (1) 80 Gew.-% eines thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem zentralen Block aus Äthylen- und Butylen-Mischpolymerisateinheiten in etwa gleichen molaren Mengen und endständigen Polystyrolblöcken, bei welchem der Poly-(äthylen/butylen)-anteil etwa 70 Gew.-% des Mischpolymerisatmoleküls ausmacht und das in Form einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol eine Brookfield-Viskosität, bestimmt bei einer Temperatur von 25°C, von 0,02 Pa.s (20 cP) aufweist sowie 0,03 bis 0,07 Gew.-% eines handelsüblichen Antioxidationsmittels enthält. Die Lösungsviskosität in Form einer 20 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C beträgt 0,55 Pa.s (550 cP).
- (2) 20 Gew.-% eines Polypropylenmaterials mit einigen Prozenten Äthyleneinheiten einer Dichte von 0,895 g/cm³ und einer Schmelzflußgeschwindigkeit, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1238, Bedingung L, von 2,0. Bei diesem Polypropylenmaterial handelt es sich um ein Handelsprodukt.

Die erhaltene elastoplastische Masse ist durchsichtig, flexibel und zäh und läßt sich auf einer üblichen Strangpreß- und Spritzgußvorrichtung verarbeiten.

Die erhaltene Mass wird gemeinsam mit in m hand lsüblich n mitteldichten Polyäthyl nmat rial iner Dicht von $0,941 \text{ g/cm}^3$ und eines Schmelzflußindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D-1238, Bedingung E, von 0,2 in üblicher bekannter Weise zu einem geblasenen doppelschichtigen Film- oder Folienverbundrohr mit nahezu gleicher Stärke (0,1016 bis 0,254 mm) der Schichten aus den beiden Kunststoffrezepturen stranggepreßt.

Es hat sich gezeigt, daß die beiden Kunststoffrezepturen nach dem Strangpressen in dem doppelagigen Verbundfilm sehr fest miteinander verschweißt sind und daß das erhaltene Verbundgebilde eine hervorragende Kontaktklarheit und Flexibilität besitzt. Die Kontaktklarheit des erhaltenen Verbundgebildes ist besser als die entsprechende Klarheit des aus dem verwendeten Polyäthylen alleine gefertigten Films.

Die erhaltene Verbundfolie läßt sich leicht mit den Polyäthylenseiten auf der Innenseite unter Bildung von Beuteln hitzesiegeln. Die erhaltenen Beutel werden mit Wasser gefüllt und vollständig versiegelt und danach in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 121°C dampfsterilisiert. Nach der Sterilisation sind die Beutel kaum verformt und haben auch die sonstigen wünschenswerten Eigenschaften nicht verloren.

Im Vergleich zu einem einschichtigen Film aus einem polybutylenmodifizierten, hochdichten Polyäthylen besitzt die erhaltene Verbundfolie eine hervorragende Zähigkeit (bestimmt nach dem Gelbo-Biegetest gemäß der ASTM-Vorschrift F392-74). Ferner zeigen die erhaltenen Beutel im Vergleich zu entsprechenden Beuteln aus lediglich dem Polyäthylen eine höhere Berstfestigkeit und Unversehrtheit der Schweißnähte. Gleichzeitig besitzen sie aber die entsprechende wünschenswerte niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift E96.

Beispiel 2

Es wird eine 10 gew.-%ige Lösung der folgenden Bestandteile:

- (a) 70 Gew.-% eines handelsüblichen, thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem zentralen Block aus Äthylen- und Butylen-Mischpolymerisateinheiten in äquimolaren Mengen und endständigen Polystyrolblöcken einer Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 0,06 Pa.s (60 cP) und
- (b) 30 Gew.-% des Polypropylenmischpolymerisats von Beispiel 1

in Cyclohexan zubereitet.

In das erhaltene Gemisch wird ein durch Strangpressen geblasener Film einer Stärke von etwa 0,13 mm getaucht. Der Film besteht aus einem handelsüblichen, mit etwa 30 Gew.-% Polyisobutylenkautschuk modifizierten hochdichten Polyäthylen. Nach dem Eintauchen der beiden Seiten des durch Strangpressen geblasenen Films in die Lösung wird der Film aus dieser entnommen und an der Luft vollständig trocknen gelassen.

Das erhaltene Material besteht aus einer mehrschichtigen, im Autoklaven behandelbaren, flexiblen Kunststoffolie mit einer zweiten Schicht aus einem Polyolefin, die beidseitig mit Schichten der zunächst in der Cyclohexanlösung enthaltenen Blockmischpolymerisat/Polypropylen-Rezeptur bedeckt ist.

Der erhaltene Film bzw. die erhaltene Folie ist stärker durchsichtig als der nicht-beschichtete, mit Kautschuk modifizierte hochdichte Polyäthylenfilm als solcher. Schichten des Kunststofffilms bzw. der Kunststoffolie werden miteinander hitzeversiegelt. Es zeigt sich, daß sie bei mehrmaligem raschen Falten oder durch Strecken bis zum Reißen nicht voneinander trennbar sind. Weiterhin bleibt der zusammengesetzte Film bzw. die zusammengesetzte Folie sehr flexibel und zeigt im Vergleich zu dem nicht-beschichteten, mit Kautschuk modifizierten hochdichten Polyäthylenfilm eine verbesserte Festigkeit.

Der Film läßt sich bei einer Temperatur von 121°C im Autoklaven behandeln, ohne daß er merklich an Klarheit oder Festigkeit der durch Hitzesiegeln erzeugten Bindung an sich selbst verliert. Weiterhin kommt es zu keiner übermäßigen Verformung und zu keinem übermäßigen Kleben.

Beispiel 3

Es wird eine elastoplastische Masse entsprechend der Masse A von Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch als Zusatz 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Hydrogelsiliciumdioxidpulvers und 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Fettsäureamidmaterials zugesetzt werden. Diese beiden Zusätze besitzen die Fähigkeit, die Oberflächenreibung der erhaltenen Masse zu verringern.

Pellets der erhaltenen Masse werden in eine Strangpreßvorrichtung gefüllt und gemeinsam mit der im Beispiel 1 beschriebenen mitteldichten Polyäthylenschicht stranggepreßt.

Erneut ist eine hervorragende Haftung zwischen den beiden Kunststoffschichten des Verbundfilms bzw. der Verbundfolie

festzustellen. Die erhaltene Verbundfolie zeigt eine merklich verringerte Reibung an sich selbst und sonstigen Substanzen, wie flexiblem Polyvinylchlorid und Wellpappekartonwänden.

Die erhaltene Folie wird nun mit der Polyäthylenseite nach innen zur Bildung von Beuteln hitzeversiegelt. Nach dem Füllen mit Wasser werden die Beutel bei einer Temperatur von 121°C im Autoklaven sterilisiert. Während bzw. nach der Autoklavenbehandlung bleiben die Beutel dicht. Auch nach dem Abkühlen sind die niedrigen Reibungseigenschaften des Materials (vor der Autoklavenbehandlung) erhalten geblieben. Der Zusatz von Gleit- und Antiblockmitteln zu der zähen elastischen Schicht beeinträchtigt deren Hitzesiegelbarkeit und die zwischen den Polyäthylenseiten der Verbundfolie erhaltenen Siegelfestigkeit nicht. Darüber hinaus beeinträchtigt er auch die Biege Zähigkeit nach Gelbo (bestimmt nach der ASTM-Vorschrift F392-74) und die verbesserte Klarheit des Materials vor bzw. nach der Autoklavenbehandlung nicht in nennenswertem Maße.

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 1 wird das folgende Gemisch durch Strangpressen vermischt:

- a) 40 Gew.-% der polyisobutylenmodifizierten hochdichten Polyäthylenmasse von Beispiel 2 und
- b) 60 Gew.-% des Blockmischpolymerisats aus Poly-(äthylen/butylen)-einheiten und Polystyroleinheiten gemäß Beispiel 1.

Die erhaltene Rezeptur wird pelletisiert und zum Strangpressen in eine Strangpreßvorrichtung gefüllt. Durch gemeinsames Strangpressen der Pellets mit der polyisobutylenmodifizierten Polyäthylenmasse erhält man eine Verbundfolie, deren Einzelschichten etwa 0,10 bis 0,13 mm dick sind.

Die entsprechend Beispiel 1 durch gemeinsames Strangpressen erhaltene Verbundfolie zeigt im Vergleich zu einer einzelnen Filmschicht aus derselben polyisobutylenmodifizierten Polyäthylenmasse eine merklich verbesserte Zähigkeit und eine wesentlich verbesserte Durchsichtigkeit. Die Wasserdampfdurchlässigkeit, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift E96, der zweilagigen Folie entspricht andererseits im wesentlichen der Wasserdampfdurchlässigkeitsgeschwindigkeit des polyisobutylenmodifizierten Polyäthylenfilms.

Die in der geschilderten Weise hergestellte Verbundfolie wird zu einem Beutel verarbeitet, worauf dieser mit Wasser gefüllt und durch Impulstechnik hitzeversiegelt wird. Bei den erhaltenen Beuteln befindet sich die polyisobutylenmodifizierte Polyäthylenschicht auf der Beutelinnaenseite. Die erhaltenen Beutel werden nun in einem üblichen Autoklaven bei einer Temperatur von 121°C dampfsterilisiert. Hierbei kommt es weder zu einer übermäßigen Verformung noch zu einer übermäßigen Haftung der Verbundfolien aneinander. Ferner bleiben die durch Hitzesiegelung erzeugten Dichtungen der Verbundfolie auch für den praktischen Gebrauch als Verpackungsbehälter geeignet fest.

Beispiel 5

Durch Vermischen durch Strangpressen werden Pellets einer Mischung aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- a) 60 Gew.-% des Blockmischpolymerisats von Beispiel 2;
- b) 20 Gew.-% eines handelsüblichen Mischpolymerisats aus etwa 75 Gew.-% Äthylen und 25 Gew.-% Vinylacetat eines Schmelzindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D1238, Bedingung E, von 2 und
- c) 20 Gew.-% des handelsüblichen Polypropylens von Beispiel 1.

Das erhaltene Gemisch stellt einen flexiblen und zähen Kunststoff dar, der in einer Filmstärke von unter etwa 0,65 mm gut durchsichtig ist.

Das in der geschilderten Weise zubereitete Kunststoffgemisch wird dann zusammen mit dem polyisobutylenmodifizierten hochdichten Polyäthylen des Beispiels 2 zu einer doppelagigen Folie coextrudiert. Zu diesem Zweck bedient man sich des auch in den vorhergehenden Beispielen angewandten üblichen Strangpreßverfahrens zur Herstellung geblasener Filme oder Folien. Bei der erhaltenen doppelagigen Verbundfolie sind die einzelnen Lagen fest aneinander gebunden. Jede Lage besitzt eine in der Regel gleiche Stärke von 0,10 bis 0,25 mm.

Die erhaltene Verbundfolie ist klarer als ein geblasener Film aus dem polyisobutylenkautschukmodifizierten Polyäthylen alleine. Durch Hitzesiegeln der doppelagigen Verbundfolie hergestellte Wasserbeutel, bei denen die Polyäthylenschicht innen liegt, lassen sich ohne übermäßige Verformung, ohne Verlust ihrer Klarheit, ohne Aneinanderkleben bei Berührung mit sich selbst und ohne Reißen der (Beutel-)Schweißnähte bei einer Temperatur von 121°C im Autoklaven sterilisieren. Die Wasserdampfdurchlässigkeitsgeschwindigkeit der doppel-

- 20 -
- 22 -

2918507

lagigen Folie zeigt den erwünschten niedrigen Wert. Ferner zeigt die Verbundfolie eine gute Kontaktklarheit, wenn auch etwas geringer als bei der Verbundfolie des Beispiels 1.

Beispiel 6

Aus 65 Gew.-% des Blockmischpolymerisats von Beispiel 2 und 35 Gew.-% eines handelsüblichen Poly-(4-methylpenten-1) wird ein Gemisch zubereitet. Das Material zeigt eine Schmelzfließgeschwindigkeit, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift 1238 bei einer Temperatur von 260°C unter einer Belastung von 5 kg anhand einer 4 g schweren Probe, von 26 g/10 min. Bei dem Test läßt sich die Fließgeschwindigkeit der Probe durch eine Düse ermitteln.

Das erhaltene Gemisch wird in einer Brabender-Plasticorder-Vorrichtung bei einer Ölbadtemperatur von 250°C verarbeitet. Bei der Verarbeitung erhält man eine feste, durchsichtige, im Autoklaven behandelbare Folie einer Stärke von 0,13 bis 0,25 mm.

Wird eine Folie aus dem beschriebenen Material beispielsweise mit einer Folie aus mitteldichtem Polyäthylen durch gemeinsames Strangpressen oder in sonstiger üblicher Weise kaschiert, besitzt die erhaltene Verbundfolie in der Regel ähnliche Eigenschaften wie die Verbundfolien der vorhergehenden Beispiele.

Beispiel 7

Zur Herstellung einer dreilagigen Folie wird ein Werkzeug zum gemeinsamen Strangpressen von drei Schichten verwendet. Die erste stranggepreßte Schicht besteht aus einer handelsübli-

909881/0605

chen Polyäthylenmasse in der Dichte von $0,942 \text{ g/cm}^3$ und in dem Schmelzindex, bestimmt nach der ASTM-Vorschrift D-1238, Bedingung , von etwa 0,4. Die Stärke der stranggepreßten Schicht beträgt 0,0025 bis 0,025 mm, d.h. sie ist lediglich so dick, daß eine vollständige Bedeckung der Oberfläche im Hinblick auf eine niedrigere Reibung und eine verbesserte Scharrbeständigkeit gewährleistet ist.

Die zweite, innere stranggepreßte Schicht besteht aus der Masse A des Beispiels 1. Das Strangpressen der zweiten Schicht in Verbindungskontakt mit der ersten Schicht erfolgt derart, daß die zweite Schicht eine Stärke von 0,025 bis 0,076 mm erhält.

Die dritte stranggepreßte äußerste Film- oder Folienschicht besteht aus demselben Polyäthylenmaterial wie die erste Schicht, sie wird jedoch derart stranggepreßt, daß die gemeinsame Stärke der ersten und dritten Polyäthylenschichten zusammen mindestens 0,076 und vorzugsweise nicht mehr als 0,13 mm beträgt. Unter bestimmten Umständen kann jedoch eine Gesamtstärke der Polyäthylenschichten von bis zu etwa 0,76 mm toleriert werden. So kann beispielsweise die erste Polyäthylenschicht 0,13 mm und die dritte Polyäthylenschicht 0,76 mm dick sein. Vermutlich sinkt der Biegemodul der erhaltenen Folie, wenn sich der Hauptteil des Polyäthylenmaterials auf einer Seite des dreischichtigen Verbundgebildes befindet.

Auch die dritte Schicht wird in Berührung mit der zweiten Schicht mit der Masse A coextrudiert, um eine gute Haftung zu gewährleisten. Die Strangpreßtemperatur des Werkzeugs beträgt vorzugsweise etwa 249° bis 271°C .

Die stranggepreßte dreilagige Verbundfolie wird zur raschen Abkühlung aus der Strangpreßvorrichtung auf eine verchromte,

wass rgekühlt Kalandrierwalze gegoss n bzw. fall n g lassen. Hierbei erhält man eine gleichmäßige, Oberflächenglanz aufweisende Folie verbesserter Durchsichtigkeit und Zähigkeit. Wird die erhaltene Folie zu Beuteln ausgeformt, zeigen diese eine verbesserte Berstfestigkeit und Unversehrtheit der Schweißnaht. Gleichzeitig zeigt das Material eine wünschenswert niedrige Wasserdampfdurchlässigkeitsgeschwindigkeit.

Beispiel 8

Entsprechende Ergebnisse erreicht man, wenn das dreischichtige Strangpressen des Beispiels 7 mit einer handelsüblichen Polypropylenrezeptur einer Dichte von $0,086 \text{ g/cm}^3$ zur Herstellung der ersten und dritten stranggepreßten Schichten wiederholt wird.

25 -

2918507

Nummer:

Int. Cl.2:

Anmeldetag:

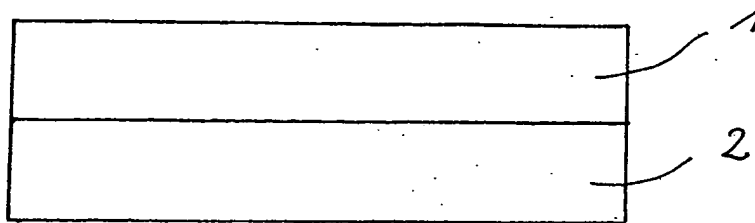
Offenlegungstag:

29 18 507

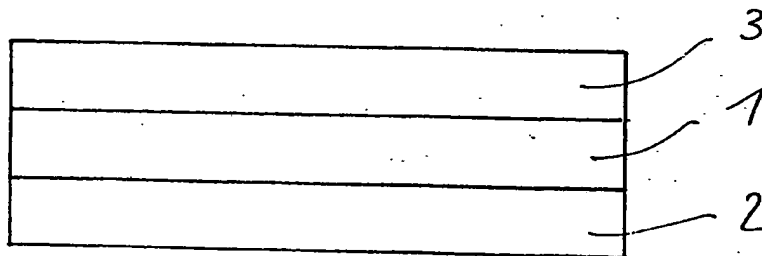
B 32 B 27/32

8. Mai 1979

3. Januar 1980



FIGUR 1



FIGUR 2

Baxter Travenol Laboratories, Inc.
Deerfield, Ill., V.St.A.

909881/0605